

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-231889

(43)Date of publication of application : 15.10.1991

(51)Int.CI.

B41M 5/26  
G03C 1/705  
G11B 7/24

(21)Application number : 01-178938

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 13.07.1989

(72)Inventor : HARIGAI MASATO

IDE YUKIO  
YAMADA KATSUYUKI  
IWASAKI HIROKO

(30)Priority

Priority number : 63179186  
64 70585  
01142086

Priority date : 20.07.1988  
24.03.1989  
06.06.1989

Priority country : JP  
JP  
JP

## (54) OPTICAL RECORDING MEDIUM

### (57)Abstract:

PURPOSE: To improve recording sensitivity and erasure sensitivity by forming an optical recording medium by providing a recording layer having a chalcopyrite structure composed of a 4-6-element type compound represented by a specific general formula on a substrate.

CONSTITUTION: A target having a composition ratio represented by formula I (wherein X is an element of the Groups Ib, Iib of the Periodic Table, Y is an element of the Groups IIb, IVb, Vb of the Periodic Table and Z is an element of the Groups Vb, VIb of the Periodic) is prepared. A sputtering method is adapted to this target to form a recording layer having a chalcopyrite structure composed of the compound having the composition ratio represented by formula I on a substrate composed of glass or polycarbonate to obtain an optical recording medium. The thickness of the recording layer is pref. about 200-1,000&angst; and a protective layer based on a material such as thermally stable silicon nitride can be laminated to the recording layer.

X + Y + Z + I

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

## ⑫公開特許公報(A) 平3-231889

⑬Int.Cl.<sup>5</sup>B 41 M 5/26  
G 03 C 1/705  
G 11 B 7/24

識別記号

序内整理番号

⑭公開 平成3年(1991)10月15日

A

8910-2H  
7215-5D  
8910-2H

B 41 M 5/26

X

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全8頁)

## ⑮発明の名称 光記録媒体

⑯特 願 平1-178938

⑯出 願 平1(1989)7月13日

優先権主張 ⑯昭63(1988)7月20日 ⑯日本(JP) ⑯特願 昭63-179186

⑯平1(1989)3月24日 ⑯日本(JP) ⑯特願 平1-70585

⑯平1(1989)6月6日 ⑯日本(JP) ⑯特願 平1-142086

⑮発明者	針 谷 真 人	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑮発明者	井 手 由 紀 雄	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑮発明者	山 田 勝 幸	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑮発明者	岩 崎 博 子	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑯出願人	株 式 会 社 リ コ ー	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	
⑯代 理 人	弁理士 小 松 秀 岳	外2名	

## 明細書

## 1. 発明の名称

光記録媒体

## 2. 特許請求の範囲

(1) 基板上に下記一般式で示され、かつ、4~8元系化合物からなり、その構造がカルコバライライト型構造である記録層を有することを特徴とする相変化型光記録媒体。

一般式  $X \cdot Y \cdot Z$ 

ただし、

Xは周期表Ⅰb族およびⅡb族元素から選ばれた1種以上2種までの元素、

Yは同じくⅢb族およびⅣb族およびⅤb族元素から選ばれた1種以上2種までの元素、

Zは同じくⅤb族およびⅥb族元素から選ばれた1種以上2種までの元素を表わす。

(2) 記録層を構成する元素の組合せが下記一般式の何れかで示されることを特徴とする請求項(1)記載の光記録媒体。

4元系一般式

(1) I . (Ⅲ . , . Ⅲ , . ) . VI 2

(2) I . (Ⅲ . , . V , . ) . VI 2

(3) (Ⅱ . , . II , . ) . IV . V 2

(4) II . (IV . , . IV , . ) . V 2

(5) II . IV . (V . , . V , . ) 2

(6) (I . , . II , . ) . III . VI 2

(7) (I . , . II , . ) . IV . V 2

(8) I . (Ⅲ . , . IV , . ) . VI 2

(9) II . (Ⅲ . , . IV , . ) . V 2

(10) I . III . (V . , . VI , . ) 2

(11) II . IV . (V . , . VI , . ) 2

## 5元系一般式

(1) (I . , . I , . ) (Ⅲ . , . III , . ) . VI 2

(2) (I . , . I , . ) (Ⅲ . , . V , . ) . VI 2

(3) I . (Ⅲ . , . III , . ) . (VI . , . VI , . ) 2

(4) I . . (Ⅲ . , . V , . ) . (VI . , . VI , . ) 2

(5) (Ⅱ . , . II , . ) (IV . , . IV , . ) . VI 2

(6) (II<sub>1-x</sub> · II<sub>x</sub>) · IV  
· (V<sub>1-y</sub> · V<sub>y</sub>)<sub>2</sub>

(7) II · (IV<sub>1-z</sub> · IV<sub>z</sub>)<sub>2</sub>  
· (V<sub>1-x</sub> · V<sub>x</sub>)<sub>2</sub>

(8) (I<sub>1-x</sub> · II<sub>x</sub>) · (III<sub>1-y</sub> · III<sub>y</sub>) · VI<sub>2</sub>

(9) (I<sub>1-x</sub> · II<sub>x</sub>) · III  
· (VI<sub>1-z</sub> · VI<sub>z</sub>)<sub>2</sub>

(10) (I<sub>1-x</sub> · II<sub>x</sub>) · (III<sub>1-y</sub> · IV<sub>y</sub>)  
· VI<sub>2</sub>

(11) (I<sub>1-x</sub> · II<sub>x</sub>) · (IV<sub>1-z</sub> · IV<sub>z</sub>)  
· V<sub>2</sub>

(12) II · (III<sub>1-y</sub> · IV<sub>y</sub>) (V<sub>1-z</sub> · V<sub>z</sub>)<sub>2</sub>

(13) II · (III<sub>1-y</sub> · IV<sub>y</sub>)  
· (V<sub>1-x</sub> · VI<sub>x</sub>)<sub>2</sub>

6元系一般式

(1) (I<sub>1-x</sub> · I<sub>x</sub>) · (III<sub>1-y</sub> · III<sub>y</sub>)  
· (VI<sub>1-z</sub> · VI<sub>z</sub>)<sub>2</sub>

(2) (I<sub>1-x</sub> · I<sub>x</sub>) · (III<sub>1-y</sub> · V<sub>y</sub>)  
· (VI<sub>1-z</sub> · VI<sub>z</sub>)<sub>2</sub>

(3) (II<sub>1-x</sub> · II<sub>x</sub>) · (IV<sub>1-y</sub> · IV<sub>y</sub>)<sub>2</sub>  
· (V<sub>1-z</sub> · V<sub>z</sub>)<sub>2</sub>

(4) (I<sub>1-x</sub> · II<sub>x</sub>) · (III<sub>1-y</sub> · III<sub>y</sub>)  
· (VI<sub>1-z</sub> · VI<sub>z</sub>)<sub>2</sub>

(5) (I<sub>1-x</sub> · II<sub>x</sub>) · (IV<sub>1-y</sub> · IV<sub>y</sub>)  
· (V<sub>1-z</sub> · V<sub>z</sub>)<sub>2</sub>

(6) (I<sub>1-x</sub> · I<sub>x</sub>) · (III<sub>1-y</sub> · IV<sub>y</sub>)  
· (VI<sub>1-z</sub> · VI<sub>z</sub>)<sub>2</sub>

(7) (I<sub>1-x</sub> · I<sub>x</sub>) · (III<sub>1-y</sub> · III<sub>y</sub>)  
· (V<sub>1-z</sub> · VI<sub>z</sub>)<sub>2</sub>

(8) (II<sub>1-x</sub> · II<sub>x</sub>) · (III<sub>1-y</sub> · IV<sub>y</sub>)  
· (V<sub>1-z</sub> · V<sub>z</sub>)<sub>2</sub>

(9) (II<sub>1-x</sub> · II<sub>x</sub>) · (IV<sub>1-y</sub> · IV<sub>y</sub>)  
· (V<sub>1-z</sub> · VI<sub>z</sub>)<sub>2</sub>

(10) (II<sub>1-x</sub> · II<sub>x</sub>) · (III<sub>1-y</sub> · IV<sub>y</sub>)  
· (V<sub>1-z</sub> · VI<sub>z</sub>)<sub>2</sub>

(11) (I<sub>1-x</sub> · II<sub>x</sub>) · (III<sub>1-y</sub> · IV<sub>y</sub>)  
· (V<sub>1-z</sub> · VI<sub>z</sub>)<sub>2</sub>

但し上記各一般式中の I は周期表 I b 族元素を表し、I' は I b 族元素の異なる元素を表す。

II は同じく II b 族元素、II' は II b 族元素の異なる元素、

III は III b 族元素、III' は III b 族元素の異なる元素、

IV は IV b 族元素、IV' は IV b 族元素の異なる元素、

V は V b 族元素、V' は V b 族元素の異なる元素、

VI は VI b 族元素、VI' は VI b 族元素の異なる元素をそれぞれ示す。

更に、 $0 < x < 1$

$0 < y < 1$

$0 < z < 1$

である。

(3) 記録層を構成する材料が請求項(1) 及び(2)に記載の化合物以外に VII b 族元素を含有することを特徴とする請求項(1) 又は(2)記載の光記録媒体。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 【産業上の利用分野】

本発明は光による記録層の相変化を利用して情報の記録再生及び書き換えを行うための相変化型光情報記録媒体に関する。

#### 【従来の技術】

電磁波特にレーザービームの照射により情報の記録・再生および消去可能な光メモリー媒体の一つとして、結晶-非晶質相間或いは結晶-結晶相間の転移を利用する、いわゆる相変化型記録媒体が良く知られている。特に光磁気メモリーでは困難な単一ビームによるオーバーライトが可能であり、ドライブ側の光学系も、より単純であることなどから最近その研究開発が活発になっている。電子通信学会論文集CPM87-90、その代表的な材料例として、USP 3,530,441 に開示されているように Ge-Te、Ge-Te-Sb、Ge-Te-S、Ge-Se-S、Ge-Se-Sb、Ge-Ag-Se、In-Te、Se-Te、Se-Ag 等所謂カルコゲン系合金材料が挙げられる。又、安定性、高速結晶化等の向上を目的に Ge-Te 系に Au

(特開昭61-219692)、Sn及びAu(特開昭61-270190)、Pd(特開昭62-19490)等を添加した材料の提案や、記録/消去の繰返し性能向上を目的にGe-Te-Se-Sbの組成比を特定した材料(特開昭62-13438)の提案等もなされている。

しかし、そのいずれもが相変化型替換可能光メモリー媒体として要求された諸特性のすべてを満足し得るものとはいえない。特に記録感度、消去感度の向上、オーバーライト時の消し残りによる消去比低下の防止、並びに記録部、未記録部の長寿命化が解決すべき最重要課題となっている。

#### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は従来技術における上記問題点を解消し高速消去、記録感度、消去感度の向上、記録部の安定性等の特性を全て満足する新規な相転移多元化合物を用いたオーバーライト可能な相変化型光情報記録媒体を提供しようとするものである。

合せは以下の一般式で示される。

#### 4元系一般式

- (1) I<sub>1</sub> · (III<sub>1,2</sub> · III<sub>2,1</sub>) · VI<sub>2</sub>
- (2) I<sub>1</sub> · (III<sub>1,2</sub> · V<sub>1,2</sub>) · VI<sub>2</sub>
- (3) (II<sub>1,2</sub> · II<sub>2,1</sub>) · IV · V<sub>2</sub>
- (4) II<sub>1</sub> · (IV<sub>1,2</sub> · IV<sub>2,1</sub>) · V<sub>2</sub>
- (5) II<sub>1</sub> · IV<sub>1</sub> · (V<sub>1,2</sub> · V<sub>2,1</sub>)<sub>2</sub>
- (6) (I<sub>1,2</sub> · II<sub>1,2</sub>) · III · VI<sub>2</sub>
- (7) (I<sub>1,2</sub> · II<sub>1,2</sub>) · IV · V<sub>2</sub>
- (8) I<sub>1</sub> · (III<sub>1,2</sub> · IV<sub>1,2</sub>) · VI<sub>2</sub>
- (9) II<sub>1</sub> · (III<sub>1,2</sub> · IV<sub>1,2</sub>) · V<sub>2</sub>
- (10) I<sub>1</sub> · III<sub>1</sub> · (V<sub>1,2</sub> · VI<sub>1,2</sub>)<sub>2</sub>
- (11) II<sub>1</sub> · IV<sub>1</sub> · (V<sub>1,2</sub> · VI<sub>1,2</sub>)<sub>2</sub>

#### 5元系一般式

- (1) (I<sub>1,2</sub> · I<sub>2,1</sub>) · (III<sub>1,2</sub> · III<sub>2,1</sub>) · VI<sub>2</sub>
- (2) (I<sub>1,2</sub> · I<sub>2,1</sub>) · (III<sub>1,2</sub> · V<sub>1,2</sub>) · VI<sub>2</sub>
- (3) I<sub>1</sub> · (III<sub>1,2</sub> · III<sub>2,1</sub>) · (VI<sub>1,2</sub> · VI<sub>2,1</sub>)<sub>2</sub>
- (4) I<sub>1,2</sub> · (III<sub>1,2</sub> · V<sub>1,2</sub>) · (VI<sub>1,2</sub> · VI<sub>2,1</sub>)<sub>2</sub>

#### 【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するための本発明の構成は基板上に、下記一般式で示され、かつ、4~6元系化合物より成り、その構造がカルコバライト型である記録層を有する相変化型記録媒体。

#### 一般式

$$X \cdot Y \cdot Z \cdot$$

ただし、

Xは周期表第Ib族に属する元素およびIIb族に属する元素から選ばれた1種以上2種までの元素、

Yは同じく第IIIb族に属する元素および第IVb族およびVb族に属する元素から選ばれた1種以上2種までの元素、

Zは同じく第Vb族に属する元素および第VIb族に属する元素から選ばれた1種以上2種までの元素、

を表し上記一般式の構成元素は4元素から最高6元素までである。

そしてこの様な多元化合物としての元素の組

$$(5) (II<sub>1,2</sub> · II<sub>2,1</sub>) · (IV<sub>1,2</sub> · IV<sub>2,1</sub>) · V<sub>2</sub>$$

$$(6) (II<sub>1,2</sub> · II<sub>2,1</sub>) · IV$$

$$\cdot (V<sub>1,2</sub> · V<sub>2,1</sub>)<sub>2</sub>$$

$$(7) II<sub>1</sub> · (IV<sub>1,2</sub> · IV<sub>2,1</sub>)$$

$$\cdot (V<sub>1,2</sub> · V<sub>2,1</sub>)<sub>2</sub>$$

$$(8) (I<sub>1,2</sub> · II<sub>1,2</sub>) · (III<sub>1,2</sub> · III<sub>2,1</sub>) · VI<sub>2</sub>$$

$$(9) (I<sub>1,2</sub> · II<sub>1,2</sub>) · III$$

$$\cdot (VI<sub>1,2</sub> · VI<sub>2,1</sub>)<sub>2</sub>$$

$$(10) (I<sub>1,2</sub> · II<sub>1,2</sub>) · (III<sub>1,2</sub> · IV<sub>1,2</sub>)$$

$$\cdot VI<sub>2</sub>$$

$$(11) (I<sub>1,2</sub> · II<sub>1,2</sub>) · (IV<sub>1,2</sub> · IV<sub>2,1</sub>)$$

$$\cdot V<sub>2</sub>$$

$$(12) II<sub>1</sub> · (III<sub>1,2</sub> · IV<sub>1,2</sub>) · (V<sub>1,2</sub> · V<sub>2,1</sub>)<sub>2</sub>$$

$$(13) II<sub>1</sub> · (III<sub>1,2</sub> · IV<sub>1,2</sub>)$$

$$\cdot (V<sub>1,2</sub> · VI<sub>1,2</sub>)<sub>2</sub>$$

#### 6元系一般式

$$(1) (I<sub>1,2</sub> · I<sub>2,1</sub>) · (III<sub>1,2</sub> · III<sub>2,1</sub>) · (VI<sub>1,2</sub> · VI<sub>2,1</sub>)<sub>2</sub>$$

$$(2) (I<sub>1,2</sub> · I<sub>2,1</sub>) · (III<sub>1,2</sub> · V<sub>1,2</sub>) · (VI<sub>1,2</sub> · VI<sub>2,1</sub>)<sub>2</sub>$$

$$\cdot (VI<sub>1,2</sub> · VI<sub>2,1</sub>)<sub>2</sub>$$

(3) (I<sub>1-x</sub> · II<sub>x</sub>) · (IV<sub>1-x</sub> · IV<sub>x</sub>)  
· (V<sub>1-x</sub> · V<sub>x</sub>)  
(4) (I<sub>1-x</sub> · II<sub>x</sub>) · (III<sub>1-x</sub> · III<sub>x</sub>)  
· (VI<sub>1-x</sub> · VI<sub>x</sub>)  
(5) (I<sub>1-x</sub> · II<sub>x</sub>) · (IV<sub>1-x</sub> · IV<sub>x</sub>)  
· (V<sub>1-x</sub> · V<sub>x</sub>)  
(6) (I<sub>1-x</sub> · I<sub>x</sub>) · (III<sub>1-x</sub> · IV<sub>x</sub>)  
· (VI<sub>1-x</sub> · VI<sub>x</sub>)  
(7) (I<sub>1-x</sub> · I<sub>x</sub>) · (III<sub>1-x</sub> · III<sub>x</sub>)  
· (V<sub>1-x</sub> · VI<sub>x</sub>)  
(8) (II<sub>1-x</sub> · II<sub>x</sub>) · (III<sub>1-x</sub> · IV<sub>x</sub>)  
· (V<sub>1-x</sub> · V<sub>x</sub>)  
(9) (II<sub>1-x</sub> · II<sub>x</sub>) · (IV<sub>1-x</sub> · IV<sub>x</sub>)  
· (V<sub>1-x</sub> · VI<sub>x</sub>)  
(10) (II<sub>1-x</sub> · II<sub>x</sub>) · (III<sub>1-x</sub> · IV<sub>x</sub>)  
· (V<sub>1-x</sub> · VI<sub>x</sub>)  
(11) (I<sub>1-x</sub> · II<sub>x</sub>) · (III<sub>1-x</sub> · IV<sub>x</sub>)  
· (V<sub>1-x</sub> · VI<sub>x</sub>)

但し I は周期表 I b 族元素を表し、 I' は I b 族元素の異なる元素を表す。

カルコバイライト構造を有する化合物は一般に I b - III b - VI b<sub>2</sub> 、 II b - IV b - V b<sub>2</sub> の型で表わされる。

結晶系は一般に正方晶であり光学的異方性が認められ、これらの性質を効果的に利用できる。即ち多元系(4元～6元)にした場合においても請求項2に記載の一般式をとる形の化合物であれば、カルコバイライトもしくはこれに類似した構造をとることが期待できることと、多元系化合物(4元～6元)としての物性の拡大が望める。

すなわち、本発明は上記多元化合物よりなる記録層を設けたことを特徴とするものである。

本発明の記録層に用いられる前記一般式の多元化合物は X、又は Y、又は Z の各々の元素および元素比を加えることにより融点、結晶化温度、活性化エネルギー、及びその光学定数等を任意に変化させることが可能である。すなわち本発明の基礎をなす I b III b VI b<sub>2</sub> 化合物、あるいは II b IV b V b<sub>2</sub> 化合物は融点が約 500～

II は同じく II b 族元素、 II' は II b 族元素の異なる元素、 III は III b 族元素、 III' は III b 族元素の異なる元素、

IV は IV b 族元素、 IV' は IV b 族元素の異なる元素、

V は V b 族元素、 V' は V b 族元素の異なる元素、

VI は VI b 族元素、 VI' は VI b 族元素の異なる元素をそれぞれ示す。更に、 0 < x < 1 、 0 < y < 1 、 0 < z < 1 である。

又上記一般式で示される化合物の構造はカルコバイライト型もしくは、これに類似した構造を持つものである。類似した構造とは、例えばカルコバイライト構造において、その陽イオンの存在すべき位置の格子点が Vacancy で置きかえられた構造を有するものとか、2種の陽イオンのカルコバイライト構造における規則的配位が消失したもの等である。

又さらに上記一般式で表わされる多元化合物に VII b 族の元素を添加することができる。

800 ℃ 前後にあるものが多く、又、そのエネルギー・ギャップも現在多く使用されている (GaAl)As 系半導体レーザに対して効率的に吸収可能な範囲にあるため、感度の向上及び高速消去が期待できる。

本発明はこれら三元系化合物の有する各種物性の幅を多元系とすることにより大きく拡大することが期待できるため現在相変化型光記録媒体が有する前記問題点を解消することが可能となる。

又前記一般式の化合物の場合、成膜条件によっては従来の非晶質-結晶質間の相転移と同時に結晶質-結晶質間の相転移も可能である。

以上のような本発明の新規な相転移性多元化合物の具体的な例としては、

Ag (In<sub>1-x</sub> Ga<sub>x</sub>) Te<sub>2</sub> 、 Ag (In<sub>1-x</sub> Al<sub>x</sub>) Te<sub>2</sub> 、 Ag (Ga<sub>1-x</sub> Al<sub>x</sub>) Te<sub>2</sub> 、 Ag (In<sub>1-x</sub> Sb<sub>x</sub>) Te<sub>2</sub> 、 Ag (Ga<sub>1-x</sub> Sb<sub>x</sub>) Te<sub>2</sub> 、 Ag (Al<sub>1-x</sub> Sb<sub>x</sub>) Te<sub>2</sub> 、 Ag (In<sub>1-x</sub> Bi<sub>x</sub>) Te<sub>2</sub> 、 Ag (Ga<sub>1-x</sub> Bi<sub>x</sub>) Te<sub>2</sub> 、 Ag (Al<sub>1-x</sub> Bi<sub>x</sub>) Te<sub>2</sub> 、 Ag (In<sub>1-x</sub> Ga<sub>x</sub>) Se<sub>2</sub> 、

$\text{Ag}(\text{In}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{Se}_2$ 、 $\text{Ag}(\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{Se}_2$ 、  
 $\text{Ag}(\text{In}_{1-x}\text{Bi}_x)\text{Se}_2$ 、 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Te}_2$ 、  
 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{Te}_2$ 、 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Bi}_x)\text{Te}_2$ 、  
 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ 、 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{Se}_2$ 、  
 $\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{Sb}_2$ 、 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{SnSb}_2$ 、  
 $\text{ZnSn}(\text{Sb}_{1-x}\text{P}_x)_2$ 、  
 $(\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x)(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Te}_2$ 、  
 $(\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x)(\text{In}_{1-x}\text{Al}_x)\text{Te}_2$ 、  
 $(\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x)(\text{In}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{Te}_2$ 、  
 $(\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x)(\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{Te}_2$ 、  
 $\text{Ag}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_2$ 、  
 $\text{Ag}(\text{In}_{1-x}\text{Sb}_x)(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_2$ 、  
 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{Sb}_2$ 、  
 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{Sn}(\text{Sb}_{1-x}\text{P}_x)_2$ 、  
 $\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)(\text{Sb}_{1-x}\text{P}_x)_2$ 、  
 $(\text{Ag}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Te}_2$ 、  
 $(\text{Ag}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{In}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_2$ 、  
 $(\text{Ag}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{Sb}_2$ 、  
 $\text{Zn}(\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x)(\text{Sb}_{1-x}\text{P}_x)_2$ 、  
 $(\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x)(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_2$ 、

$(\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x)(\text{In}_{1-x}\text{Sb}_x)(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_2$ 、  
 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)(\text{Sb}_{1-x}\text{P}_x)_2$ 、  
 $(\text{Ag}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)(\text{Sb}_{1-x}\text{P}_x)_2$ 、  
 $(\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x)(\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x)(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_2$ 、  
 $(\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x)(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{Sb}_{1-x}\text{Te}_x)_2$ 、  
 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)(\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x)(\text{Sb}_{1-x}\text{P}_x)_2$ 、  
 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)(\text{Sb}_{1-x}\text{Te}_x)_2$ 、  
 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)(\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x)(\text{Sb}_{1-x}\text{Te}_x)_2$ 、  
 $(\text{Ag}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x)(\text{Sb}_{1-x}\text{Te}_x)_2$  等  
 が挙げられる。

そしてさらに感度の向上、高速記録、高速消去を行うため、添加物としてVIIb族元素を添加することができる。

例えばその様な記録材として

$\text{Ag}(\text{In}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{Te}_2\cdot\text{Cl}$ 等があげられる。

基板としてはガラス、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート等が使用される。

本発明の光情報記録媒体を作るには所定の組成比のターゲットを作製し、スパッタ法によ

る方法が好適である。又膜の組成ずれを補正するため必要に応じて単元素のチップを用いる場合もある。

こうして形成された記録層の厚さは通常 100~1500Å、好ましくは 200~1000Å であるが、基板および保護層等の光学特性を考慮した上で最適膜厚を設計する必要がある。なお記録層を非晶質状態にするか、或いは結晶状態にするかは蒸着時の基板温度によって決定され、常温の場合は非晶質状態となる。又必要に応じて基板温度をあげることあるいはアニールをほどこすことにより結晶状態にすることもできる。

本発明では記録層上に更に保護層を設けることができる。保護層の材料としては熱的に安定な窒化ケイ素、空化アルミニウム等の窒化物；二酸化ケイ素、二酸化チタン等の酸化物等が使用される。なお保護層の厚さは通常 300~1500Å、好ましくは、約1000Å であるが基板、記録の光学特性を考慮した上で設計する必要がある。形成法は記録層の場合と同様、通常スパッタ法

が適用される。

#### 【実施例】

以下に本発明を実施例によって更に詳しく説明する。

#### 実施例 1

$\text{Ag}_{25}(\text{In}_{15}\text{Sb}_{10})\text{Te}_{30}$ の組成を有するスパッタ用ターゲットを作製し、直徑 130mm、厚み 1.2mm のガラス基板上にスパッタ法により 1000Å 厚の記録層を形成した後、保護層として窒化ケイ素を 1000Å 厚同じくスパッタ法で形成した。

得られた記録層は非晶質であるため記録層の初期化（結晶化）をほどこした。記録層を形成する際、テストピースとしてスライドガラス上に同じ膜を形成しておき、この膜から本記録層の光学特性、熱的特性をそれぞれ分光光度計及び DSC により測定した。

本記録層の融点は ~610 °C であり、結晶化温度は ~190 °C 前後であった。又非晶質と初期化後（結晶化）の間の反射率変化は 22% 程度であった（測定波長 780nm）。

これらの値は  $In$  と  $Sb$  の組成比をかえることによって変化することはもちろんである。このことは目的に応じて記録感度、消去感度及び記録の長寿命化をはかる為の自由度が広いことを示している。

次に初期化後の記録媒体を 1800 rpm の速度で回転させながらビーム径を  $1\mu m$  の程度に絞った半導体レーザー光 (発振波長  $\lambda = 780nm$ ) を照射することにより、記録、再生及び消去を行った。

なお、記録出力は記録最小パワー  $11mW$ 、再生出力は  $2mW$ 、消去出力、消去最小パワーは  $7mW$  である。又この出力／消去条件で 3MHz 記録後、さらに 2MHz でオーバーライト試験を行った。

その結果、初期記録の C/N 比は 53dB でオーバーライト後も 52dB と殆ど変わらなかった。又この時の消去率は 31dB であり消去残りが若干認められるが、充分使用可能な段階であることが確認された。又 10,000 回の記録、消去のくり返し実験を行ったが、信号レベルの低下はほとんど

一ライド後も 50dB と良好な値を示した。又この時の消去率は 30dB であった。

又 10,000 回の記録、消去のくり返し実験を行ったが、信号レベルの低下はほとんど認められなかった。

#### 実施例 3

$(Ag_{20}Cu_5)(In_{10}Ga_{10})Te50$  の組成を有するスパッタ用ターゲットを作製し、直徑 130mm、厚さ 1.2mm のガラス基板上に実施例 1、2 と同じ方法により 1000  $\mu m$  厚の記録層を設けた後、窒化シリコンを保護膜として 1000  $\mu m$  厚形成した。そして初めにテストピースにより本記録層の光学特性及び熱特性を実施例 1、2 と同じく分光光度計及び DSC により測定した。反射率変化は蒸着後 (非晶質) と初期化後 (結晶質) ( $\lambda = 780nm$ ) で 17% 程度であった。又融点は  $\sim 130$  度、結晶化温度は  $\sim 190$  度前後であった。

次に本記録層のディスク特性を実施例 1、2 と同様に測定した。先ず記録媒体を 1800 rpm の速度で回転させながらビーム径を  $1\mu m$  の程度

認められず、くり返し特性も良好であることが確認された。

#### 実施例 2

$Ag_{20}(In_{10}Ga_{10})Te50$  の組成を有するターゲットを作製し、実施例 1 と同じ方法で光情報記録媒体を作製した。テストピースにより光学特性、熱特性をそれぞれ分光光度計及び DSC により測定した。反射率変化は蒸着後 (非晶質) と初期化後 (結晶質) ( $\lambda = 780nm$ ) で 18% 程度であり、融点は  $\sim 100$  度、結晶化温度は  $\sim 170$  度前後であった。

次に初期化後の記録媒体を 1800 rpm の速度で回転させながらビーム径を  $1\mu m$  の程度に絞った半導体レーザー光 ( $\lambda = 780nm$ ) を照射することにより記録、再生及び消去をおこなった。なお記録出力は記録最小パワー  $12mW$ 、再生出力  $2mW$ 、消去出力最小パワーは  $6mW$  であった。又この出力／消去条件 3MHz で記録後さらに 2MHz でオーバーライト実験を行った。

その結果初期記録の C/N 比は 50dB、オーバ

に絞った半導体レーザー光 ( $\lambda = 780nm$ ) を照射することにより、記録、再生及び消去を行った。なお記録出力は記録最小パワー  $13mW$ 、再生出力  $2mW$  消去出力は消去最小パワー  $7mW$  であった。又この出力／消去条件で 3MHz 記録後さらに 2MHz でオーバーライトの実験を行った。

その結果初期記録の C/N 比 50dB、オーバーライト後も 49dB であった。一方この時の消去率は 30dB であった。

又 10,000 回の記録、消去の繰返し実験を行ったが、信号レベルの低下はほとんど認められなかった。

#### 実施例 4

$(Ag_{15}Zn_{10})(In_{10}Sn_{10})(Sb_{10}Te_{15})_2$  の組成を有するスパッタ用ターゲットを作製し、直徑 130mm、厚さ 1.2mm のガラス基板上に実施例 1、2 と同じ方法により 1000  $\mu m$  厚の記録層を設けた後、窒化シリコンを保護膜として 1000  $\mu m$  厚形成した。そして初めにテストピースにより本記録層の光学特性及び熱特性を実施例 1、2、3 と

同じく分光光度計及びDSCにより測定した。反射率変化は蒸着後(非晶質)と初期化後(結晶質)( $\lambda = 780\text{nm}$ )で20%程度であった。又融点は $\sim 590^\circ\text{C}$ 、結晶化温度は $\sim 150^\circ\text{C}$ 前後であった。

次に本記録層のディスク特性を実施例1、2と同様に測定した。先ず記録媒体を1800rpmの速度で回転させながらビーム径を $1\mu\text{m}$ の程度に絞った半導体レーザ光( $\lambda = 780\text{nm}$ )を照射することにより、記録、再生及び消去を行った。なお記録出力は記録最小パワー10mW、再生出力2mW、消去出力は消去最小パワー5mWであった。又この出力/消去条件3MHzで記録後さらに2MHzでオーバーライトの実験を行った。

その結果初期記録のC/N比51dB、オーバーライト後も49dBであった。一方この時の消去率は30dBであった。

又10,000回の記録、消去の繰返し実験を行ったが、信号レベルの低下はほとんど認められなかった。

た。又この出力/消去条件で3MHzで記録後、さらにオーバーライトの実験を行った。

その結果初期記録のC/N比52dB、オーバーライト後も51dBであった。一方この時の消去率は31dBであった。

又10,000回の記録、消去の繰返し実験を行ったが、信号レベルの低下はほとんど認められなかった。

#### 実施例6

(Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>)<sub>Sn<sub>2</sub></sub> (Sb<sub>1-y</sub>P<sub>y</sub>)の組成を有するスパッタ用ターゲットを作製し、実施例1と同じ方法で記録層を形成し、同じ方法で性質を測定した。

本記録層の融点は $\sim 510^\circ\text{C}$ であり、結晶化温度は $\sim 150^\circ\text{C}$ 前後であった。又非晶質と初期化後(結晶化)の間の反射率変化は18%程度であった(測定波長780nm)。

これらの値はZn、Cd、Sn、Pの組成比をかえることによって変化することはもちろんである。このことは目的に応じて記録感度、消

#### 実施例5

Ag<sub>2</sub> (In<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>) (Se<sub>1-y</sub>Te<sub>y</sub>)の組成を有するスパッタ用ターゲットを作製し、直径130mm、厚さ1.2mmのガラス基板上に実施例1、2と同じ方法により1000Å厚の記録層を設けた後、窒化シリコンを保護膜として1000Å厚形成した。そして初めにテストピースにより本記録層の光学特性及び熱特性を実施例1、2、3、4と同じく分光光度計及びDSCにより測定した。反射率変化は蒸着後(非晶質)と初期化後(結晶質)( $\lambda = 780\text{nm}$ )で20%程度であった。又融点は $\sim 630^\circ\text{C}$ 、結晶化温度は $\sim 160^\circ\text{C}$ 前後であった。

次に本記録層のディスク特性を実施例1、2と同様に測定した。先ず記録媒体を1800rpmの速度で回転させながらビーム径を $1\mu\text{m}$ の程度に絞った半導体レーザ光( $\lambda = 780\text{nm}$ )を照射することにより、記録、再生及び消去を行った。なお記録出力は記録最小パワー11mW、再生出力は2mW、消去出力、消去最小パワーは6mWであつ

去感度及び記録の長寿命化をはかる為の自由度が広いことを示している。

次に初期化後の記録媒体を1800rpmの速度で回転させながらビーム径を $1\mu\text{m}$ の程度に絞った半導体レーザー光(発振波長 $\lambda = 780\text{nm}$ )を照射することにより、記録、再生及び消去を行った。

なお、記録出力は記録最小パワー8mW、再生出力は2mW、消去出力、消去最小パワーは5mWである。又この出力/消去条件で記録後、さらに2MHzでオーバーライト試験を行った。

その結果、初期記録のC/N比は51dBでオーバーライト後も50dBと殆ど変らなかった。又この時の消去率は31dBであり消去残りが若干認められるが、充分使用可能な段階であることが確認された。又10,000回の記録、消去のくり返し実験を行ったが、信号レベルの低下はほとんど認められず、くり返し特性も良好であることが確認された。

#### 実施例7

$Zn_{2.5}(In_{1.0}Sb_{1.5})(Sb_{5.0})$  の組成を有するターゲットを作製し、実施例1と同じ方法で光情報記録媒体を作製した。テストピースにより光学特性、熱特性をそれぞれ分光光度計及びDSCにより測定した。反射率変化は蒸着後（非晶質）と初期化後（結晶質）（ $\lambda = 780\text{nm}$ ）で18%程度であり、融点は～530°C、結晶化温度は～135°C前後であった。

次に初期化後の記録媒体を1800rpmの速度で回転させながらビーム径を $1\mu\text{m}$ 程度に絞った半導体レーザー光（ $\lambda = 780\text{nm}$ ）を照射することにより記録、再生及び消去をおこなった。なお記録出力は記録最小パワー9mW、再生出力2mW、消去出力最小パワーは5mWであった。又この出力／消去条件で記録後さらに2MHzでオーバーライト実験を行った。

その結果初期記録のC/N比は52dB、オーバーライト後も50dBと良好な値を示した。又この時の消去率は30dBであった。

又10,000回の記録、消去のくり返し実験を行った。

なお記録出力は記録最小パワー10mW、再生出力2mW、消去出力は消去最小パワー5mWであった。又この出力／消去条件で記録後さらに2MHzでオーバーライトの実験を行った。

その結果初期記録のC/N比50dB、オーバーライト後も49dBであった。一方この時の消去率は30dBであった。

又10,000回の記録、消去の繰返し実験を行ったが、信号レベルの低下はほとんど認められなかった。

以上の実施例から本発明の記録層を用いることにより、記録感度、消去感度及び消去率の向上ならびにくり返し特性の改良が実現できることが明らかである。

#### 【発明の効果】

以上説明したように、本発明で用いられる前記一般式の多元化合物は、その構成元素比を変化させることにより、その光学定数をはじめ、融点、結晶化点及び活性化エネルギーを広い範囲で任意に制御することが可能なため相変化型

ったが、信号レベルの低下はほとんど認められなかった。

#### 実施例8

$Ag_{2.5}(In_{1.5}Sb_{1.0})Te_{5.0}$ に塩素を100PPM添加した組成を有するスパッタ用ターゲットを作製し、直径130mm、厚さ1.2mmのガラス基板上に実施例1、2と同じ方法により1000Å厚の記録層を設けた後、室温シリコンを保護層として1000Å厚形成した。そして初めにテストピースにより本記録層の光学特性及び熱特性を実施例1、2と同じく分光光度計及びDSCにより測定した。反射率変化は蒸着後（非晶質）と初期化後（結晶質）（ $\lambda = 780\text{nm}$ ）で20%程度であった。又融点は～560°C、結晶化温度は～130°C前後であった。

次に本記録層のディスク特性を実施例1、2と同様に測定した。先ず記録媒体を1800rpmの速度で回転させながらビーム径を $1\mu\text{m}$ 程度に絞った半導体レーザー光（ $\lambda = 780\text{nm}$ ）を照射することにより、記録、再生及び消去を行った。

光メモリー用記録層材料として使用した時、記録感度、消去感度の向上、及び消去率の改良をして記録の長寿命化をはかることができる。

特許出願人 株式会社リコー  
代理人 弁理士 小松秀岳  
代理人 弁理士 旭 宏  
代理人 弁理士 加々美紀雄